

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 3 月 27 日 (27.03.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/025268 A1

- (51) 国際特許分類: D01F 6/66 山 2-1 2-1 東京工業大学内 Tokyo (JP). 大川 秀俊 (OKAWA, Hidetoshi) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島 9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/09517
- (22) 国際出願日: 2002 年 9 月 17 日 (17.09.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-283391 2001 年 9 月 18 日 (18.09.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチック株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-6006 東京都 千代田区 霞ヶ関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 古谷 啓 外 (FURUYA, Kaoru et al.); 〒103-0007 東京都 中央区 日本橋浜町 2-1 7-8 浜町花長ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): BR, CA, CN, MX, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鞠谷 雄士 (KIKU-TANI, Takeshi) [JP/JP]; 〒152-8550 東京都 目黒区 大岡
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYOXYMETHYLENE FIBER AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリオキシメチレン繊維及びその製造方法

(57) Abstract: A polyoxymethylene fiber which comprises a polyoxymethylene copolymer which exhibits a half crystallization time of 30 sec or more when it is cooled from the molten state at 200°C to 150°C at a cooling rate of 80°C/min and then is held at 150°C constantly. The polyoxymethylene fiber has a high strength and a high modulus of elasticity.

(57) 要約:

本発明は、高強度、高弾性率のポリオキシメチレン繊維を提供する。即ち、200°C での熔融状態から 80°C/min の冷却速度で 150°C まで降温し、150°C の温度で一定に保持した時の半結晶化時間が 30 秒以上であるポリオキシメチレン共重合体からなるポリオキシメチレン繊維である。

WO 03/025268 A1

## 明細書

## ポリオキシメチレン繊維及びその製造方法

## 発明の属する技術分野

本発明は、ポリオキシメチレン共重合体からなる高強度、高弾性率の繊維及びその製造方法に関するものである。更に詳しくは、結晶化速度を適切に制御したポリオキシメチレン共重合体の使用、繊維の製造方法の改善、或いはこれらの組合せにより、延伸時のフィブリル内ボイドの発生を抑制し、これによって高強度、高弾性率のポリオキシメチレン繊維を可能にしたものである。

## 従来技術

オキシメチレン基を主たる繰返し単位とするポリオキシメチレン(共)重合体は、剛性、強度等の機械的特性、耐薬品性、耐溶剤性、電気特性等に優れ、しかも結晶化速度が速いため射出成形等の汎用的な成形加工には極めて好適な材料であり、その諸特性や成形加工性を生かして自動車、電気機器の機構部品として幅広く使われている。

一方、これらの機械的特性、耐薬品性、耐溶剤性、電気特性等の特徴により、ポリオキシメチレン(共)重合体からなる繊維は、コンクリート補強用繊維、クロスメッシュとした各種濾過フィルター等の種々の応用が期待される。

しかしながら、ポリオキシメチレン(共)重合体は結晶化速度が速いために、繊維の熔融紡糸、延伸工程等においてフィブリル内ボイドが発生して繊維の切断が生じ易く、このために生産性を上げることができず、また高強度繊維も得られないという問題があった。

また、特開昭60-183122号、特開昭61-54921号公報等には、加圧流体中を通過

させてポリアセタール(ポリオキシメチレン)成形体を高延伸することによる高強度、高弾性率ポリアセタールの製造方法が開示され、得られる延伸体としてフィラメント等の例示があるが、この方法はポリアセタール(ポリオキシメチレン)繊維の製造方法としては生産性に欠けるものであり、極細で均質の繊維が得られないという問題点も有する。

このように、ポリオキシメチレン(共)重合体からなる繊維は優れた諸特性とこれに基づく幅広い利用が期待されるものであるが、上記の如き問題点により未だ実用化には至っておらず、その改善が切望されていた。

#### 発明の開示

本発明の目的は、上記の如き課題を解決し、ポリオキシメチレンからなる高強度、高弾性率の繊維と、その生産効率の高い製造方法を提供することにある。

本発明者等は、上記目的を達成するために鋭意研究の結果、使用するポリオキシメチレンの結晶化速度と、繊維の製造においてノズルから吐出されて引き取られる繊維の加熱条件が極めて大きな要因であることを見出し、さらに詳細な検討を行なった結果、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明は、200℃での熔融状態から80℃/minの冷却速度で150℃まで降温し、150℃の温度で一定に保持した時の半結晶化時間が30秒以上であるポリオキシメチレン共重合体からなるポリオキシメチレン繊維（以下、本願の第1発明という場合がある）、並びにポリオキシメチレン共重合体を熔融紡糸してポリオキシメチレン繊維を製造するにあたり、熔融紡糸装置の吐出ノズルから吐出される繊維状物を、140～250℃の雰囲気温度で加熱しながら引き取ることを特徴とするポリオキシメチレン繊維の製造方法（以下、本願の第2発明という場合がある）である。

さらに本発明は、上記のポリオキシメチレン共重合体または上記方法で製造し

たポリオキシメチレン共重合体の繊維用途である。

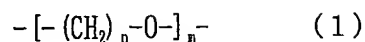
#### 発明の詳細な説明

以下、本発明について詳細に説明する。まず、本願における第1の発明であるポリオキシメチレン繊維は、200℃での熔融状態から80℃/minの冷却速度で150℃まで降温し、150℃の温度で一定に保持した時の半結晶化時間が30秒以上であるポリオキシメチレン共重合体からなることを特徴とする。使用するポリオキシメチレン共重合体は、半結晶化時間が100秒以上のものが好ましく、特に好ましくは150秒以上のものである。ここで半結晶化時間は結晶化速度の指標になるものであり、本発明で定義する半結晶化時間とは、後述する実施例の中で示した測定法により測定される値である。本発明において、半結晶化時間が30秒未満のポリオキシメチレン共重合体を用いたのでは、一般的な繊維の製造装置や製造条件下では高強度、高剛性のポリオキシメチレン繊維を得ることができず、また、生産性の高い製造も不可能である。これに対し半結晶化時間の長いポリオキシメチレン共重合体を用いた場合は、繊維の熔融紡糸、延伸工程等におけるフィブリル内ボイドの発生とこれに伴う繊維の切断が抑えられて生産性が向上すると共に、高倍率の延伸が可能となり、分子配向を高めることで高強度、高弾性率の繊維が得られる。

本発明において、使用するポリオキシメチレン共重合体の半結晶化時間の調整方法は特に限定されるものではないが、好ましくはポリオキシメチレン共重合体を構成するモノマー成分、特にポリマー中へのオキシアルキレン単位の導入量によって調整する方法が好ましい。

ここで、ポリオキシメチレン共重合体とは、オキシメチレン基を主たる繰り返し単位とし、これに共重合可能なモノマー成分からなる繰り返し単位を含むものであるが、本発明においては、オキシメチレン繰り返し単位の中に下記一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰り返し単位を含むポリオキシメチレン共重合体を用

いるのが好ましい。



(式中、 $n$ は2以上の整数、 $m$ は1以上の整数を示す。好ましくは、 $n$ は2～4、 $m$ は1～2である)

ここで、本発明に用いるポリオキシメチレン共重合体としては、上記一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰返し単位の導入割合が、オキシメチレン繰返し単位とオキシアルキレン繰返し単位との合計繰返し単位の0.5～10モル%であるものが好ましく、更に、前述した半結晶化時間の制御の観点から、一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰返し単位の導入割合が、オキシメチレン繰返し単位とオキシアルキレン繰返し単位との合計繰返し単位の2.0～10モル%であるものが特に好ましい。このようにオキシアルキレン繰返し単位の導入割合を調整して半結晶化時間を調整したポリオキシメチレン共重合体は、繊維の製造における繊維中のフィブリル内ボイドの発生が著しく抑制され、高強度、高剛性の繊維を高い生産性で製造するのに特に適したものであり好ましい。なお、導入するオキシアルキレン繰返し単位が過多になると、到達結晶化度が低下し高強度繊維を得られないため好ましくない。

本発明で用いるこのようなポリオキシメチレン共重合体の製造方法は特に限定されるものではないが、一般的にはトリオキサンとモノマーである環状エーテル化合物を、主としてカチオン重合触媒を用いて塊状重合させる方法が利用される。重合装置としては、バッチ式、連続式等の公知の装置がいずれも使用できる。モノマーとして用いられる環状エーテル化合物としては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、エピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、スチレンオキシド、オキセタン、3,3-ビス(クロルメチル)オキセタン、テトラヒドロフラン、トリオキセパン、1,3-ジオキサラン、プロピレングリコールホルマール、ジエチレングリコールホルマール、トリエチレングリコールホル

マール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール、1,6-ヘキサンジオールホルマール等が挙げられ、その中でもエチレンオキシド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールが好ましい。これら環状エーテル化合物の使用量は、前述した好ましいオキシアルキレン単位の導入量等を考慮して、適宜調整する。

重合によって得たポリオキシメチレン共重合体の後処理及び安定化、例えば触媒の失活化処理、未反応モノマーの除去、重合体の洗浄、乾燥、不安定末端部の安定化処理、更には各種安定剤の配合による安定化処理等は、公知の方法で行なえばよい。

上記のようにして得られ本発明で使用するポリオキシメチレンは、その重量平均分子量が10000～500000であることが好ましく、特に好ましくは20000～150000である。また、末端基については、 $^1\text{H-NMR}$ により検出されるヘミホルマール量が0～4 mmol/kgであることが好ましく、特に好ましくは0～2 mmol/kgである。4 mmol/kgを越える場合には、熔融加工時にポリマー分解に伴う発泡等が生じ易くなり、これが繊維の切断を引起す要因になる恐れがある。ヘミホルマール末端基量を上記範囲に制御するためには、重合に供するモノマー、コモノマー総量中の不純物、特に水分を20ppm以下にするのが好ましく、特に好ましくは10ppm以下である。

更に、本発明で使用するポリオキシメチレン共重合体には、必要に応じて、熱可塑性樹脂に対する一般的な添加剤、例えば染料、顔料等の着色剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、界面活性剤、或いは、有機高分子材料、無機または有機の繊維状、粉体状、板状の充填剤等の1種または2種以上を、本発明の目的を阻害しない範囲で添加することができる。

上記の如きポリオキシメチレン共重合体はその結晶化特性等に特徴を有するため、かかる共重合体からなる繊維の製造にあたり何れの方法を用いても改善効果

を生じるものであるが、以下詳述する繊維の製造方法は、その生産性、得られる繊維の強度、弾性率等を飛躍的に向上させるものであり、極めて好ましいものである。

即ち、本願における第2の発明は、ポリオキシメチレン共重合体を熔融紡糸してポリオキシメチレン繊維を製造するにあたり、熔融紡糸装置の吐出ノズルから吐出される繊維状物を、140～250℃の雰囲気温度で加熱しながら引き取ることを特徴とするものである。

ここで用いる熔融紡糸装置の構成は特に限定されるものではなく、例えば、熔融混練装置、ギヤポンプ、吐出ノズルから構成される紡糸装置と、吐出ノズルから吐出された熔融ポリマーを繊維状に引き取り、これを巻き取るためのローラーとによって構成することができる。

原料であるポリオキシメチレン共重合体は、このような熔融紡糸装置において熔融され、吐出ノズルから繊維状に吐出されて引き取られ、ローラーに巻き取られる。この時、吐出ノズルから吐出される繊維状物を140～250℃の雰囲気温度で加熱しながら引き取る場所に第2の発明の特徴がある。加熱する雰囲気温度が140℃未満では繊維の固化速度が速く、生産性が劣るものになると共に、高延伸倍率での延伸が可能な繊維を得るのが困難になり、高強度、高弾性率の繊維を得るのが難しくなる。一方、雰囲気温度が250℃以上では、繊維が十分に固化しないままローラーに巻き取られることになり、操作性が劣るものになる。吐出ノズルから吐出される繊維状物を加熱するための雰囲気温度として、好ましくは140～220℃である。

また、吐出ノズルから吐出される繊維状物を上記のような雰囲気温度で加熱するにあたり、吐出ノズル表面から0～10cmの範囲から選ばれる点を加熱開始点(L1)とし、吐出ノズル表面から5cmを超える範囲から選ばれる点を加熱終了点(L2)として、L1～L2の間(但し、 $L2 \geq L1 + 5$  (単位はcm))を加熱するのが好ましい。さらに

言えば、加熱開始点 (L1) は吐出ノズル表面から0～3cmの範囲から選ぶのが好ましく、特に好ましくは吐出ノズル表面から0cmである。

また、加熱終了点 (L2) は吐出ノズル表面から5～200cmの範囲から選ぶのが好ましく、さらに好ましくは吐出ノズル表面から10～100cmの範囲、特に好ましくは吐出ノズル表面から10～80cmの範囲から選ぶことである。また、加熱区間の長さとしては5～200cmが好ましく、特に好ましくは10～100cmである。これらの加熱区間の設定において、吐出ノズルから吐出される繊維状物が早期に固化するような条件、例えば、加熱開始点 (L1) を吐出ノズル表面から遠く離れた位置に設定したり、加熱区間の長さを極度に短く設定することは、繊維の生産性や得られる繊維の物性を損なう要因になるものであり好ましくない。また、吐出ノズルから吐出される繊維状物の固化を極度に遅らせるような条件、例えば、吐出ノズル表面から遠く離れた位置に加熱終了点 (L2) を設定して加熱区間の長さを極度に長くすることは、加熱雰囲気温度を高くしたのと同様の問題を引起す要因になるものであり好ましくない。

このように吐出ノズルから吐出される繊維状物の加熱を行なうにあたり、その加熱手段は特に限定されるものではないが、筒状 (例えば円筒状) のヒーターを用いることが最も簡便かつ効率的であり、上記の加熱条件を考慮した所望の長さの筒状ヒーターを吐出ダイに密接又は近接して配置することにより、所望する条件での加熱が可能となる。

上記の如く熔融紡糸装置において熔融され、吐出ノズルから繊維状に吐出され、特定温度雰囲気中で加熱された繊維状物は、高速で引き取られローラーに巻き取られる。この時、繊維の引き取り速度は300～5000m/min. が好ましく、特に好ましくは1000～5000m/min. であり、本発明の特徴である吐出後の繊維状物の特定条件下での加熱がこのような極めて高速での引き取りを可能にし、生産性を向上させる。



このようにして得られローラーに巻き取られた繊維は、さらにこれを加熱延伸して延伸された繊維にすることができる。即ち、繊維をローラーから巻き出し、これを100℃から160℃程度に加熱しながら巻取ローラーに巻取る方法で、その巻出ローラーと巻取ローラーの速度比を適宜設定することによって所定の延伸倍率の繊維が得られる。この時の加熱方法については特に限定されるものではなく、加熱気体、加熱液体、加熱板接触 等の方法を用いることができる。

上記の如き第2の発明はその製法に特徴を有するものであり、これに使用するポリオキシメチレン共重合体は特に限定されるものではないが、前述した第1の発明で記載した如き結晶化速度等を制御したポリオキシメチレン共重合体の使用は、繊維の生産性、得られる繊維の強度、弾性率を著しく向上させるものであり、特に好ましい。

#### 発明の効果

本発明によれば、ポリオキシメチレン共重合体からなる繊維及びその製造にあたり、使用するポリオキシメチレン共重合体の結晶化速度等を制御することにより、また、熔融紡糸において吐出ノズルから吐出される繊維状物を制御された温度雰囲気下で加熱することにより、引き取られる繊維の固化が適切に制御され、これによって繊維の切断が防止され、生産性が向上する。また、得られた繊維は高倍率の延伸が可能なものであり、高倍率の延伸により分子配向を高めることができるため、高強度、高弾性率の繊維が得られる。

#### 実施例

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

なお、この実施例における各種の測定は、次の方法で行なった。

〔メルトインデックス測定〕（以下MIと略す）

温度190℃、荷重2.16 kgにおいて測定した。

#### [半結晶化時間]

パーキンエルマー社製の示差走査熱量計DSC7型を用い、サンプル量約5mgを200℃で熔融した後、80℃/minの速度で降温した。150℃に達した時点で温度を一定に保持し、保持開始からの時間経過に伴って生じる吸発熱曲線(DSCチャート)を記録した。具体的には、樹脂の結晶化に伴う発熱ピークが記録される。このDSCチャートから、150℃での温度保持を開始した時点から発熱ピークの面積の1/2になる点までの時間を求め、半結晶化時間とした。

#### [強度]

繊維について引張試験機を用いて測定した。

#### [ポリマー組成分析]

物性評価に用いたポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール $d_2$ に溶解し、 $^1\text{H}$ -NMR測定を行った。各ユニットに対応するピーク面積より定量した。

#### [末端基分析]

物性評価に用いたポリマーをヘキサフルオロイソプロパノール $d_2$ に溶解し、 $^1\text{H}$ -NMR測定を行った。各末端に対応するピーク面積より定量した。

#### 実施例1～6及び比較例1～2

外側に熱(冷)媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するパレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら液状のトリオキサンと表1に示す環状エーテル化合物を加え、更に分子量調節剤としてメチラール、同時に触媒の三フッ化ホウ素0.005重量部(全モノマー100重量部に対し)を重合機に連続的に供給しながら塊状重合を行い、表1に示すポリマー組成の重合体を得た。重合機から排出された反応生成物は速やかに破碎機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分

離、洗浄、乾燥後、粗ポリオキシメチレン共重合体を得た。次いで、この粗ポリオキシメチレン共重合体100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量部、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.3重量部添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し不安定部分を除去した。得られたポリオキシメチレン共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノール $d_2$ を溶媒とする $^1\text{H}$ -NMR測定により、その構造と共重合組成を確認した。

上記の方法で得たポリオキシメチレン共重合体100重量部に、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.03重量部、およびメラミン0.15重量部を添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状のポリオキシメチレン共重合体を得た。

このようにして得られたポリオキシメチレン共重合体を、シリンダー設定温度200℃の熔融混練装置、ギヤポンプ、吐出ノズル(0.6mm径、10口)で構成される紡糸装置を用いて紡糸し、吐出ノズルから吐出される繊維状物をローラーにより巻き取った。吐出量は1ホール当り3g/min.とした。繊維状物の引き取り速度は1000m/min.とした。

次に、ローラーに巻き取った繊維をローラーから巻き出し、これを150℃に加熱したホットローラーにより加熱しながら巻き出し速度以上の速度で巻取ローラーに巻き取る方法で延伸した。この延伸操作において、延伸可能な倍率を評価するため、巻出ローラーと巻取ローラーの速度比を変化させていき、延伸時に繊維の切断が発生し始める倍率を最大延伸倍率とした。また、最大延伸倍率の85%の延伸倍率で延伸して得られた繊維を用いて、繊維の強度を測定した。評価結果を表1に示す。

表 1

	モノマー種	ポリマー組成 <sup>※2</sup>		重合体特性			紡糸時雰囲気温度 (°C)	評価結果	
		オキシアルキレン 単位	Mol%	半結晶化時間 (min)	MI (g/10min)	ヘミホルマー (mmol/kg)		延伸倍率	強度 (g/d)
実施例1	1,3-ジオキシソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	1.3	0.5	9	0.2	23°C	6.2	8
実施例2	1,3-ジオキシソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	3	9	0.2	23°C	7.8	9
実施例3	1,3-ジオキシソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	4.0	40	9	0.2	23°C	8.9	11
実施例4	エチレンオキシド	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	1.3	3	9	0.2	23°C	7.8	9
実施例5	1,3-ジオキシソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	3	9	5	23°C	7.2 <sup>※1</sup>	8.2
実施例6	1,3-ジオキシソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	3	9	0.2	170°C	9.5	13
比較例1	1,3-ジオキシソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.52	0.1	9	0.2	23°C	4.2	5
比較例2	—		0.0	0.05	9	0.2	23°C	3.7	4.3

※1 紡糸行程において発泡が認められ切断発生しやすい。

※2 ポリマー組成は、オキシメチレン単位とオキシアルキレン単位の合計に対するオキシアルキレン単位のモル分率で示す。

## 実施例 7 ～ 13 及び比較例 3 ～ 4

表 2 に示すポリマー組成のポリオキシメチレン共重合体を用い、紡糸操作において吐出ノズルから吐出される繊維状物を表 2 に示す雰囲気温度で加熱した以外は、実施例 1 ～ 6 と同様の操作で繊維の紡糸及び延伸を行ない、評価した。なお、吐出ノズルから吐出される繊維状物の加熱は、長さ 50cm の円筒状のヒーターを用い、この一端を吐出ダイの表面に密着させることにより、吐出ノズルから吐出された繊維状物が直ちに所定温度雰囲気下で加熱されるようにした。評価結果を表 2 に示す。

表 2

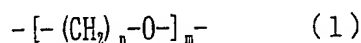
	コモノマー種	ポリマー組成		MI (g/10min)	紡糸時雰囲気温度 (°C)	評価結果	
		オキシアルキレン単位	Mol%			延伸倍率	強度 (g/d)
実施例7	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	9	140°C	8.2	9.5
実施例8	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	9	150°C	9.0	10.4
実施例9	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	9	170°C	9.5	11.0
実施例10	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	9	190°C	9.9	11.4
実施例11	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	2.2	9	220°C	10.3	11.8
実施例12	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	4.0	9	180°C	11.5	13.2
実施例13	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.52	9	180°C	6.8	7.82
比較例3	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.52	9	23°C	4.2	5
比較例4	1,3-ジオキソラン	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O)	0.03	9	23°C	3.7	4.3

## 請求の範囲

1. 200℃での熔融状態から80℃/minの冷却速度で150℃まで降温し、150℃の温度で一定に保持した時の半結晶化時間が30秒以上であるポリオキシメチレン共重合体からなるポリオキシメチレン繊維。

2. ポリオキシメチレン共重合体の半結晶化時間が100秒以上である請求項1記載のポリオキシメチレン繊維。

3. ポリオキシメチレン共重合体が、オキシメチレン繰返し単位の中に下記一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰返し単位を含むものである請求項1又は2記載のポリオキシメチレン繊維。



(式中、nは2以上の整数、mは1以上の整数を示す)

4. 一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰返し単位の割合が、オキシメチレン繰返し単位とオキシアルキレン繰返し単位との合計繰返し単位の0.5～10モル%である請求項3記載のポリオキシメチレン繊維。

5. 一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰返し単位の割合が、オキシメチレン繰返し単位とオキシアルキレン繰返し単位との合計繰返し単位の2.0～10モル%である請求項3記載のポリオキシメチレン繊維。

6. ポリオキシメチレン共重合体が、<sup>1</sup>H-NMRにより検出されるヘミホルマル末端基を0～4 mmol/kg有するものである請求項1～5の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維。

7. 300～5000m/min.の引き取り速度で熔融紡糸することにより得られたものである請求項1～6の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維。

8. 1000～5000m/min.の引き取り速度で熔融紡糸することにより得られたものである請求項1～6の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維。

9. 溶融紡糸した後、さらに加熱延伸することにより得られたものである請求項1～8の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維。

10. ポリオキシメチレン共重合体を溶融紡糸してポリオキシメチレン繊維を製造するにあたり、溶融紡糸装置の吐出ノズルから吐出される繊維状物を、140～250℃の雰囲気温度で加熱しながら引き取ることを特徴とするポリオキシメチレン繊維の製造方法。

11. 吐出ノズル表面から0～10cmの範囲から選ばれる点を加熱開始点(L1)とし、吐出ノズル表面から5cmを超える範囲から選ばれる点を加熱終了点(L2)として、L1～L2の間(但し、 $L2 \geq L1 + 5$  (単位はcm))を加熱するものである請求項10記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

12. 加熱開始点(L1)が、吐出ノズル表面から0～3cmの範囲から選ばれるものである請求項11記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

13. 加熱開始点(L1)が、吐出ノズル表面から0cmである請求項11記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

14. 加熱終了点(L2)が、吐出ノズル表面から5～200cmの範囲から選ばれるものである請求項11～13の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

15. 加熱終了点(L2)が、吐出ノズル表面から10～100cmの範囲から選ばれるものである請求項11～13の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

16. 加熱終了点(L2)が、吐出ノズル表面から10～80cmの範囲から選ばれるものである請求項11～13の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

17. 繊維状物の引き取り速度が300～5000m/min.である請求項11～16の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。



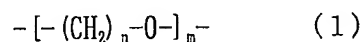
18. 繊維状物の引き取り速度が1000～5000m/min. である請求項11～16の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

19. 請求項10～18の何れか1項記載の方法により得られるポリオキシメチレン繊維を、さらに加熱延伸するポリオキシメチレン繊維の製造方法。

20. ポリオキシメチレン共重合体が、200℃での熔融状態から80℃/minの冷却速度で150℃まで降温し、150℃の温度で一定に保持した時の半結晶化時間が30秒以上のものである請求項10～19の何れか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

21. ポリオキシメチレン共重合体の半結晶化時間が100秒以上である請求項20記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。

22. ポリオキシメチレン共重合体が、オキシメチレン繰返し単位の中に下記一般式(1)で示されるオキシアルキレン繰返し単位を含み、オキシアルキレン繰返し単位の割合がオキシメチレン繰返し単位とオキシアルキレン繰返し単位との合計繰返し単位の2.0～10モル%のものである請求項10～21のいずれか1項記載のポリオキシメチレン繊維の製造方法。



(式中、nは2以上の整数、mは1以上の整数を示す)

23. 請求項1に記載したポリオキシメチレン共重合体または請求項10に記載した方法で製造したポリオキシメチレン共重合体の繊維用途。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09517

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/66

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/66

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages .	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-172821 A (Unitika Ltd.), 26 June, 2001 (26.06.01), Full text; particularly, examples; Par. No. [0017] (Family: none)	1-23 20-22
X	JP 2001-247344 A (Polyplastics Co., Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01), Full text (Family: none)	1-9, 23
X Y	US 4287149 A (National Research Development Corp.), 01 September, 1981 (01.09.81), Full text; particularly, example 12 & JP 63-165120 A	10-19, 23 20-22

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
05 December, 2002 (05.12.02)

Date of mailing of the international search report  
17 December, 2002 (17.12.02)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/09517

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 45-21951 B (Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha), 24 July, 1970 (24.07.70), Full text (Family: none)	1-9, 23
X	JP 43-6101 B (Kurashiki Rayon Kabushiki Kaisha), 06 March, 1968 (06.03.68), Full text (Family: none)	1-9, 23

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/66

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> D01F6/66

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-172821 A (ユニチカ株式会社) 200	1-23
Y	1.06.26, 全文, 特に実施例, 段落【0017】 (ファミリーなし)	20-22
X	J P 2001-247344 A (ポリプラスチックス株式会	1-9, 23
	社) 2001.09.11, 全文, (ファミリーなし)	
X	US 4287149 A (National Research Development Cor	10-19,
	p.) 1981.09.01, 全文, 特にEXAMPLE 12 & J P 63	23
Y	-165120 A	20-22

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.12.02

国際調査報告の発送日

17.12.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか



4S

9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 45-21951 B (倉敷レイヨン株式会社) 1970. 07. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 23
X	J P 43-6101 B (倉敷レイヨン株式会社) 1968. 0 3. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-9, 23